

KATA 184  
7/31/03  
KATSUTA school

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304843

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/80	NFM			
18/42	NDW			
C 0 9 D 175/04	PHV			
// C 0 7 C 243/26				
281/02				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-135613	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)5月11日	(72) 発明者	エーベルハルト・ケーニツヒ ドイツ連邦共和国デー51375 レーフエ ルクーゼン、カンデインスキーシュトラ ーセ 7
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 6 7 5 0 . 4	(72) 発明者	テオドール・エンクベルト ドイツ連邦共和国デー50968 ケルン、 ヘツベルシュトラーセ 13ツエー
(32) 優先日	1994年5月13日	(74) 代理人	弁理士 川原田 一穂
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 ブロッキング剤混合物によりブロックされたポリイソシアネート

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、脂肪族性及び／または脂環式性結合イソシアネート基を含有するブロックトポリイソシアネート、これらのブロックトポリイソシアネートの調製方法、及びこれらのブロックトポリイソシアネートを有機ポリヒドロキシル化合物に対する架橋剤として含む、一成分ポリウレタン焼付組成物を提供するものである。

【構成】

A) 30から70当量%の1, 2, 4-トリアゾール、  
B) 30から70当量%の3, 5-ジメチルピラゾール、及び  
C) 0から30当量%の他のブロッキング剤、を含むブロッキング剤混合物によりブロックされた脂肪族性及び／または脂環式性結合イソシアネート基を含有するブロックトポリイソシアネート (上記ブロッキング反応に際し、イソシアネート基の20NCO当量%までをカルボン酸ヒドラジド基及びイソシアネートに反応性の基を有する化合物と任意に反応させてもよい)、及び一成分ポリウレタン焼付組成物において有機ポリヒドロキシル化合物に対する架橋剤としてのブロックトポリイソシアネ

ートの用途。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族性及び／または脂環式性結合イソシアネート基を含有するブロックポリイソシアネートであって、イソシアネート基の少なくとも95%が

A) 30から70当量%の1, 2, 4-トリアゾール、  
B) 30から70当量%の3, 5-ジメチルピラゾール、及び

C) 0から30当量%のA) 及びB) とは異なる一種またはそれ以上のブロッキング剤、(上述のパーセントはブロッキング剤の全当量に基づくものであり、合計が100になる)を含むブロッキング剤混合物によりブロックされ、ブロックされた及びブロックされなかったイソシアネート基(NCOとして計算)の全含有量が5から25重量%である上記ブロックポリイソシアネート。

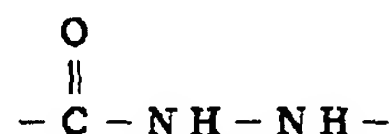
【請求項2】 ブロックポリイソシアネートの調製方法であって、

a) 脂肪族(または脂環式)性結合イソシアネート基を有するポリイソシアネートを少なくとも一種含有し、イソシアネート含有量が7から30重量%である、任意にラッカー溶剤に溶解したポリイソシアネート成分の工程b) では反応しないイソシアネート基の少なくとも95%を

A) 30から70当量%の1, 2, 4-トリアゾール、  
B) 30から70当量%の3, 5-ジメチルピラゾール、及び

C) 0から30当量%のA) 及びB) とは異なる少なくとも一種の追加ブロッキング剤、を含むブロッキング剤混合物と反応させ、上記ブロッキング剤はいかなる順序でもまたは混合物としても反応し、及び

b) 得られるブロックポリイソシアネートが、式【化1】



に相当する化学的に組み込まれる構造単位を5重量%(固形分に基づく)まで含有するように、工程a) のブロッキング反応の前、その間、またはその後、上記イソシアネート基の20当量%までを、少なくとも1個のカルボン酸ヒドラジド基及び少なくとも1個のイソシアネートに反応性の基を有する一種またはそれ以上の化合物と任意に反応させる工程を含む上記ブロックポリイソシアネートの調製方法。

【請求項3】 請求項1に記載のブロックポリイソシアネート及び有機ポリヒドロキシル化合物を含む、一成分ポリウレタン焼付組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ブロッキング剤混合物によりブロックされた新規なポリイソシアネート、その

製造方法、及び120から140℃の比較的低い温度で焼付され、かつ熱的黄変の顕著な低減を示す一成分ポリウレタン焼付組成物における用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 透明かつ光沢のある被膜を有し、ブロックポリイソシアネート及び有機ポリヒドロキシル化合物、例えばポリヒドロキシポリアクリレート、に基づく多層被膜系は、トップコート用として特に自動車の塗装に対するその優れた工業上の仕上げ特性のため、ますます重要になってきている。この特殊な分野での塗装に適したポリイソシアネートは、特に、(i) 最高焼付温度の140℃で架橋可能であり、(ii) 焼付操作中にごくわずかの熱的黄変しか示さず、好ましくは熱的黄変を全く示さず、(iii) 「高固形分(ハイソリッド)」での塗装に対して十分に低い濃縮有機溶液中の粘度を有し、(iv) 安価な原材料に基づくものでなければならない。ヨーロッパ特許出願公開明細書第0004571号によれば、1, 2, 4-トリアゾールでブロックされたポリイソシアネートは、特に、粉体塗料用の架橋剤として記載されており、溶剤含有塗料における使用には本質的には適していない。というのは、それらの有機溶剤溶液が比較的高い粘度を有し、かつブロックポリイソシアネートが結晶化しやすいために、しばしば不安定であるからである。

【0003】 驚くべきことに、精製1, 2, 4-トリアゾールの代わりに、このブロッキング剤と3, 5-ジメチルピラゾール及び任意に他の公知のブロッキング剤との組合せを、ブロッキングラッカーポリイソシアネートに使用すれば、最適な方法にて上述した条件が満たされるのである。1, 2, 4-トリアゾール及び3, 5-ジメチルピラゾールは共に、イソシアネート基のブロッキング剤として記載されている。両者は、例えば、米国特許発明明細書第3248398号に、長鎖脂肪族モノイソシアネートに対するブロッキング剤として開示されている。さらに、3, 5-ジメチルピラゾールは他のピラゾールと共に、有機ポリイソシアネートに対するブロッキング剤としてヨーロッパ特許出願公開明細書第0159117号に記載されている。これらのブロックポリイソシアネートは、特に電着ラッカーの成分として使用されるものであり、通常二度塗りされるため最初の塗装の熱的安定性は問題とならない。また、この先行刊行物は、高い熱的安定性を有するブロックポリイソシアネートの調製に対するこのブロッキング剤の適性には触れていない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、脂肪族性及び／または脂環式性結合イソシアネート基を含有するブロックポリイソシアネートに関し、イソシアネート基の少なくとも95%が

A) 30から70当量%の1, 2, 4-トリアゾール、

B) 30から70当量%の3, 5-ジメチルピラゾール、及び  
 C) 0から30当量%のA) 及びB) とは異なる一種またはそれ以上のブロッキング剤、(上述のパーセントはブロッキング剤の全当量に基づくものであり、合計が100になる)を含むブロッキング剤混合物によりブロックされ、ブロックトポリイソシアネートの固形分に基づく、ブロックされた及びブロックされなかったイソシアネート基(NCOとして計算)の全含有量は5から25重量%である。

【0005】また、本発明は

a) 脂肪族(または脂環式)性結合イソシアネート基を有するポリイソシアネートを少なくとも一種含有し、イソシアネート含有量が7から30重量%である、任意にラッカー溶剤に溶解したポリイソシアネート成分の工程  
 b) では反応しないイソシアネート基の少なくとも95%を

A) 30から70当量%の1, 2, 4-トリアゾール、  
 B) 30から70当量%の3, 5-ジメチルピラゾール、及び

C) 0から30当量%のA) 及びB) とは異なる少なくとも一種の追加ブロッキング剤、を含むブロッキング剤混合物と反応させ、上記ブロッキング剤はいかなる順序でもまたは混合物としても反応し、及び

b) 得られるブロックトポリイソシアネートが、式  
 【化2】



に相当する化学的に組み込まれる構造単位を5重量%(固形分に基づく)まで含有するように、工程a)のブロッキング反応の前、その間、またはその後、上記イソシアネート基の20当量%までを、少なくとも1個のカルボン酸ヒドラジド基及び少なくとも1個のイソシアネートに反応性の基を有する一種またはそれ以上の化合物と任意に反応させることによりなるブロックトポリイソシアネートの調製方法にも関する。

【0006】最後に、本発明は、これらのブロックトポリイソシアネートを有機ポリヒドロキシル化合物に対する架橋剤として含む、一成分ポリウレタン焼付組成物に関する。

【0007】本発明においてブロックトポリイソシアネートを調製するために使用されるポリイソシアネートは、脂肪族及び/または脂環式性結合イソシアネート基を有し、イソシアネート含有量が7から30重量%、好ましくは12から25重量%、である公知のラッカーボ\*



(式中、Rはエチレン、イソプロピレン、または1, 3-ネオペンチレン遊離基を表す。)で表されるものが含

\* リイソシアネートから選択される。特に好ましいラッカーポリイソシアネートには、ピウレット、イソシアヌレート、及び/またはウレジオン(uretdione)基を含有し、1, 6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、及び/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製されるものが含まれる。イソシアヌレート基を含有し、(i) IPDI、(ii) IPDIと4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンの混合物、または (iii) 1, 6-ジイソシアナトヘキサンに基づくラッカーポリイソシアネートが、特に好ましい。

【0008】1, 2, 4-トリアゾールはブロッキング剤A)として使用され、3, 5-ジメチルピラゾールはブロッキング剤B)として使用される。1, 2, 4-トリアゾールは市販されている。3, 5-ジメチルピラゾールは、例えば、等モル量のアセチルアセトンとヒドラジン水和物を縮合し、反応により生じた水を除去し、トルエンにより水和することにより得られる。他のブロッキング剤C)は、ブロッキング剤A)及びB)と共に使用されるが、ブロッキング剤A)及びB)とは異なるものであり、ブタノンオキシムのようなオキシム、ジイソプロピルアミンまたはイミダゾールのような第二級アミン、マロン酸ジエチルのような酸性CH化合物、及びε-カプロラクタムを含み、例えば、任意に併用される上記ブロッキング剤C)として適している。

【0009】本発明の方法の好ましい具体例によると、ポリイソシアネート出発物質を、ブロッキング反応の前、その間、及び/またはその後、1分子あたり少なくとも1個の式

【化3】



で表される構造単位を含有し、かつ上記構造単位とは異なるイソシアネート基に反応性の基を少なくとも1個含有する化合物の20当量%まで、好ましくは1から12当量%、と反応させてもよい。上述のパーセントは、ポリイソシアネート出発物質のイソシアネート基、及びヒドラジン付加物のイソシアネート基に反応性の基に基づく。さらに、この修飾に対する反応物の量比を、好ましくは本発明のブロックトポリイソシアネートが上述の式と同じ構造単位を5重量%まで含むように選択する。

【0010】この修飾反応に適したヒドラジン付加物の例としては、式

【化4】

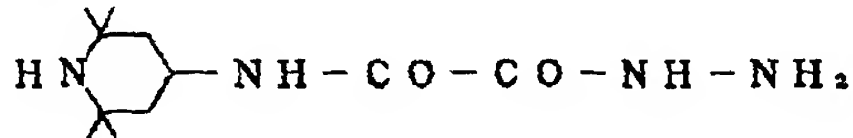


で表されるものが含

まれる。ヒドラジン付加物は、例えば、ヒドラジン水和物1モルを、例えば炭酸エチレン、炭酸イソプロピレン、または炭酸1,3-ネオペンチレンのような環式炭酸塩2モルと、例えば沸騰トルエン中で反応させることにより得られる。水和及び反応により生じた水は、調製の工程で共沸蒸留により取り除く。

【0011】本発明の修飾反応に適したヒドラジン付加物の他の例としては、米国特許発明明細書第5216078号（本明細書の一部として含まれる）に引用されている化合物、特に、式

【化5】



に相当する、エルフアトケム（Elf-Atochem）よりルーケム（Luchem）HA-R100の商品名で販売されているヒドラジン付加物を含む。

【0012】ブロッキング剤A）からC）は、本発明の方法の実施に際し、ブロッキング剤のイソシアネートに反応性の基に対するイソシアネート出発物質のイソシアネート基（ヒドラジン付加物と任意に結合するNCO基を除く）の当量比が、0.95:1から1.1:1になるような量で使用される。したがって、ポリイソシアネートのイソシアネート基の少なくとも95%、好ましくは全イソシアネート基、がブロックされる。通常、本発明の方法は50から120℃、好ましくは60から100℃の温度で行われ、溶剤を使用しないで、あるいはn-酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル、またはトルエン、またはエクソン（Exxon）からソルベッソ（Solvesso）の商品名で販売されているような高級芳香族混合溶剤のような適当な溶剤中で行われる。本発明の方法の好ましい具体例によると、溶解イソシアネート成分を導入し、ブロッキング剤の一部、例えば成分A）を加える。理論NCO含有量が得られるまで、100℃で約1時間、1,2,4-トリアゾールとの反応を行う。続いて混合物を例えば60℃まで冷却し、さらに反応性の成分B）と、好ましくはNCO含有量がIR分光法により検出されなくなるまで、反応させる。最後に、任意に生成物を溶剤で所望の粘度になるよう調整する。

【0013】本発明のブロックトポリイソシアネートをヒドラジン付加物との結合により付加的に修飾する場合には、ブロッキング反応の前、その間、またはその後のいずれにおいてもヒドラジン付加物と結合可能である。例えば、水酸基を含有する前述のヒドラジン付加物を使用する際には、ブロッキング剤A）によるブロッキング後かつブロッキング剤B）の使用前に、反応混合物に添加すればよい。例として引用した反応の順序は、単に手順の好ましい態様を示したものである。また、ポリイソシアネート出発物質のブロッキングに対して、ブロッキング剤A）とB）の混合物も使用可能である。付加的な

ブロッキング剤C）を使用する場合には、いつ添加してもよく、任意にブロッキング剤A）またはブロッキング剤B）またはこれら二つのブロッキング剤の混合物、と混ぜて使用してもよい。しかしながら、これらの反応の目的が、NCO基が可能な限り完全にブロックされた後の生成物中にブロッキング剤が残存しないことであるため、前述した反応の順序は好ましいものである。したがって、反応性の弱いブロッキング剤が最初に反応するのが好ましく、その後、反応性の強いブロッキング剤が残存しているNCO基の残基と反応する。

【0014】本発明における殆どあるいは完全にブロックされたポリイソシアネートは、焼付仕上げの製造において、有機ポリヒドロキシル化合物に対して有用な架橋樹脂を構成する。この点については、この目的に以前から使用されてきたブロックトポリイソシアネートの代わりに、本発明のポリイソシアネートを使用することが出来る。この目的に適したポリヒドロキシル化合物、並びにこの種の焼付仕上げの製造及び適用に関する詳細は、関連文献に記載されている。本発明の生成物の特に好ましい適用範囲は、特に自動車用多層被膜において、トップコートとして使用される透明なポリウレタン焼付ラッカー用の架橋剤としての用途である。このような被膜では、公知のポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、またはそれらの混合物が、本発明のブロックトポリイソシアネートの共反応物として好んで使用される。

【0015】特に記載がなければ、以下の実施例中のすべてのパーセントは重量%を示す。

#### 【実施例】

##### 実施例1（比較）

本実施例は、1,6-ジイソシアナトヘキサンに基づく典型的なラッカーポリイソシアネートの1,2,4-トリアゾールによるブロッキングを示したものである。本実施例より、結晶化のため使用不可能な生成物を得た。

##### バッチ組成

1,6-ジイソシアナトヘキサンより調製され、イソシアヌレート基を含有するラッカーポリイソシアネート200.0g（1.0当量）。NCO含有量は21%、23℃での粘度は約3000mPas。1,2,4-トリアゾール72.5g（1.05モル）。酢酸メトキシプロピル117.0g。合計389.5g（ブロックされたNCO基1.0当量）。

##### 実施

ラッカーポリイソシアネートを酢酸メトキシプロピルに溶解した。1,2,4-トリアゾールの全量を攪拌中の溶液に室温で加え、続いて徐々に100℃まで加熱した。この加熱工程の際に、ブロッキング剤は溶解した。溶液を100℃でさらに1時間攪拌した。IRスペクトルからNCOバンドが消えた後、溶液を冷却した。溶液は冷却段階の際に濁り、一晩放置した後完全に結晶化し



た。

#### 【0016】実施例2（比較）

本実施例は、IPDIに基づく典型的なラッカーポリイソシアネートの1, 2, 4-トリゾールによるブロッキングを示したものである。本実施例より、ハイソリッド塗装には高すぎる粘度を有するブロックトラッカーポリイソシアネートを得た。

#### バッチ組成

IPDIより調製され、イソシアヌレート基を含有するラッカーポリイソシアネートの70%ソルベントナフサ溶液350.0g（1.0当量）。NCO含有量は12%、23℃での粘度は約150mPas。1, 2, 4-トリアゾール72.5g（1.05モル）。酢酸メトキシプロピル65.0g。合計487.5g（ブロックされたNCO基1.0当量）。ブロックされたNCO基の理論含有量=8.6%、固形分65%。

#### 実施

ラッカーポリイソシアネートと酢酸メトキシプロピルを混合攪拌した。白いフレーク状の1, 2, 4-トリアゾールを少しずつ加え、混合物を攪拌しながら100℃まで加熱した。約6時間の反応時間の後、IR分光法よりNCO基はほとんど検出されなかった。混合物を冷却し、ブロックポリイソシアネートの透明な淡い黄色の溶液を得た。この65%溶液の粘度は23℃で6000mPasであった。

#### 【0017】実施例3（本発明による）

本実施例は、実施例1に記載された1, 6-ジイソシアナトヘキサンに基づくポリイソシアネートを使用し、本発明に従う混合ブロッキングを示したものである。実施例1とは対照に、液体の、結晶でないブロックトラッカーポリイソシアネートを得た。

#### バッチ組成

実施例1のラッカーポリイソシアネート400.0g（2.0当量）。1, 2, 4-トリアゾール69.0g（1.0モル）。3, 5-ジメチルピラゾール96.0g（1.0モル）。酢酸メトキシプロピル242.0g。合計807.0g（ブロックされたNCO基2.0当量）。

#### 実施

ポリイソシアネートと酢酸メトキシプロピルを混合した。攪拌しながら固体の1, 2, 4-トリアゾール（白いフレーク）を加えた。混合物を100℃まで加熱し、1, 2, 4-トリアゾールを溶解した。30分の反応時間の後、NCO含有量が5.5%と測定された（理論値は5.9%）。混合物を70℃まで冷却し、3, 5-ジメチルピラゾール（無色の結晶状）を少しずつ加えた。70℃で30分反応した後では、NCO含有量はIR分光法より検出されなかった。23℃での粘度が約3000mPasの透明な淡い黄色の70%溶液を得た。溶解しているブロックポリイソシアネートは、ブロックされた

ポリイソシアネート基の含有量が14.8%であった（NCOとして計算、固形分に基づく）。このポリイソシアネートから得られる透明被膜の特性は、実施例5に記載されている。

#### 【0018】実施例4（本発明による）

本実施例は、実施例2に記載されたIPDIに基づくラッカーポリイソシアネートの本発明に従う混合ブロッキングを示したものである。実施例2とは対照に、比較的低粘度のブロックポリイソシアネートを得た。

#### バッチ組成

実施例2のラッカーポリイソシアネート700.0g（2.0当量）。1, 2, 4-トリアゾール69.0g（1.0モル）。3, 5-ジメチルピラゾール96.0g（1.0モル）。酢酸メトキシプロピル143.0g。合計1008.0g（ブロックされたNCO基2.0当量）。

#### 実施

ポリイソシアネートと酢酸メトキシプロピルを混合した。攪拌しながら固体の1, 2, 4-トリアゾール（白いフレーク）を加えた。混合物を100℃まで加熱し、1, 2, 4-トリアゾールを溶解した。100℃で約30分反応した後、NCO含有量が4.4%と測定された（理論値は5.9%）。混合物を70℃まで冷却し、3, 5-ジメチルピラゾール（無色の結晶状）を加えた。70℃で30分反応した後では、NCO含有量はIR分光法より検出されなかった。23℃での粘度が約12000mPasの透明な淡い黄色の65%溶液を得た。溶解しているブロックポリイソシアネートは、ブロックされたポリイソシアネート基の含有量が12.8%であった（NCOとして計算、固形分に基づく）。このポリイソシアネートから得られる透明被膜の特性は、実施例5に記載されている。

#### 【0019】実施例5（本発明による）

本実施例は、本発明に従う実施例3及び4より得られたブロックされた架橋剤を含有する透明塗料を示したものであり、またそれらの熱的黄変特性を示したものである。

#### 1. 透明塗料の調製

以下のポリオール成分、すなわち、「硬質」アクリレート及び「柔軟性導入」ポリエステル、を使用して透明組成物を製造した。

80 OH当量% アクリレート I 290g

20 OH当量% ポリエステル I 90g

100 OH当量% OH成分1当量 380g

アクリレートIは、市販のポリアクリレート樹脂の75%キシレン溶液であり、溶液の水酸基含有量が4.7%であった（デスモヘン(Desmophen) A TP LS 2051、バイエルAG製、レーヴァクーセン）。ポリエステルIは、市販の分枝ポリエステルポリオールの80%n-酢酸ブチル溶液である（デスモヘン(Desmophen) TP LS 2

971、バイエルAG製、レーヴァクーセン)。溶液の水酸基含有量は3.8%であった。透明ラッカーは、前述のポリオール（アクリレート／ポリエステル）成分を、本発明の実施例3及び4の架橋剤と、NCO／OH＊

＊当量比が1となるよう混合し、以下に示すような触媒を添加して製造した。

【0020】

【表1】

透明塗料	ポリイソシアネート	アクリレート／ ポリエステルポ リオール混合物	0.1%ジラウリン酸 ジブチルスズ触媒
A	実施例3 403g	380g	0.8g
B	実施例4 504g	380g	0.9g

#### 【0021】2. 塗装及び熱的黄変

前述の透明塗料を、市販の白色下塗（「ヘルマクロンミシュラックセリエ293MB501バイス（Permacron Mischlack Serie 293 MB 501 Weiß）」シュビス&ヘッケル製、ケルン、未乾燥塗膜で約120から150μmの膜厚を与える）を塗布した試験パネルに塗布した。次いで、試験パネルを140℃で30分間乾燥炉中で焼付した。その後、CIE-LAB法（DIN6174）により一回目の測色を行った。この方法により高い正の※

※b値が得られるほど、透明被膜が変色していることを示す。160℃で30分間最終過燃焼操作を行い、測色を行った。黄変の増大、いわゆるCIE-LAB測色システムによるΔb値、を測定した。耐過燃焼性を有する透明ラッカーであるためには、この値ができる限り0に近い値でなければならない。透明被膜A及びBの結果を以下に示す。

【0022】

【表2】

透明ラッカー	焼付操作後の 熱的黄変	過燃焼操作後の 熱的黄変 (Δb)	膜厚 (μm)
A	1.4	1.0	55
B	-0.2	0.0	55

【0023】結果より、透明被膜Bは実際に黄変を示さないことが示唆された。透明被膜A)の場合は、b)及びΔb)値の総和が2.4である。比較のため、透明塗料C)を追加調製した。塗料C)と塗料A)の相違は、比較組成がブタノンオキシムによりブロックされたポリイソシアネートを含む点のみである。ポリイソシアネートは、塗料A)中のブロックトポリイソシアネートの調製に使用されたポリイソシアネート、すなわち実施例1に記載されたポリイソシアネート、と同じものである。

塗料は、上述の工程により硬化させ、黄変値をCIE-LAB法を用いて決定した。b+Δb値の総和は5.1であり、塗料A)で得られた値よりも実質的に高い値であった。

【0024】以上、本発明を明確にするために詳細に記述してきたが、このような詳細は単にその目的のためであり、当業者であれば、特許請求の範囲で制限される範囲を除いて本発明の思想及び範囲からはずれることのない様々な例も実施可能である。